



CONFÉDÉRATION SUISSE
BUREAU FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

Int. Cl.³: A 61 K 7/46



(19)

CH EXPOSÉ D'INVENTION

A5

(11)

586 551

R

- (21) Numéro de la demande: 1147/74
(61) Additionnel à:
(62) Demande scindée de:
(22) Date de dépôt: 29. 1. 1974, 17¼ h
(33) (32) (31) Priorité:

- Brevet délivré le 28. 2. 1977
(45) Exposé d'invention publié le 15. 4. 1977

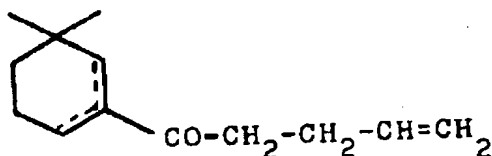
- (54) Titre: **Composition parfumante**

- (73) Titulaire: **Firmenich S.A., Genève**

- (74) Mandataire:

- (72) Inventeur: **Karl-Heinrich Schulte-Elte, Onex, Bruno Willhalm, Chêne-Bourg,
et Fritz Gautschi, Commugny**

La présente invention se rapporte à une composition parfumante. Elle se rapporte plus précisément à une composition parfumante contenant en tant qu'ingrédient actif au moins un composé carbonylé alicyclique de formule



possédant une double liaison cyclique dans l'une des positions indiquées par les pointillés.

La présente invention a en outre pour objet l'utilisation de ladite composition parfumante pour la préparation de parfums et produits parfumés.

Sous la pression de critères d'ordre purement commercial, ou sous l'impulsion de son propre esprit de création, le parfumeur est amené à élaborer sans cesse de nouvelles compositions.

Le soutien du chimiste lui est indispensable, dans la mesure où ce dernier contribue à élargir de façon substantielle la palette de corps odoriférants de valeur dont l'homme de l'art doit pouvoir disposer. L'apparition de corps odoriférants nouveaux est en effet fort stimulante pour le parfumeur: elle lui permet notamment d'introduire des nuances nouvelles, ou même de créer des notes olfactives totalement originales.

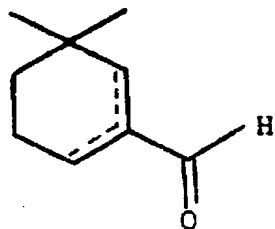
Il a été découvert que les composés carbonylés de formule I, décrits au sein de la présente invention, possèdent d'intéressantes propriétés organoleptiques, et qu'ils peuvent être, de ce fait, avantageusement utilisés en parfumerie, à titre d'ingrédients parfumants soit à l'état isolé, soit en mélange avec d'autres ingrédients parfumants, des diluants ou des supports. Les composés I sont les premiers représentants d'une classe nouvelle de composés odoriférants et aromatisants de valeur.

Dans le domaine de la parfumerie, les composés I se caractérisent par leur odeur originale, puissante, dont la note verte, herbacée rappelle notamment celle de l'essence ou du résinoïde de galbanum par exemple. Cette odeur particulière se marie fort bien avec celle de nombreuses compositions de type floral, boisé, vert, herbacé, chypré ou même animal. Les composés I ont en outre pour effet, dans la plupart des cas, de renforcer ou développer, au sein des compositions auxquelles ils sont incorporés, une note verte, montante, d'une grande distinction.

Les composés I sont également très appréciés pour la reconstitution d'huiles essentielles diverses et pour la préparation de produits parfumés tels que savons, détergents, produits d'entretien ou produits cosmétiques par exemple.

Les proportions utilisées afin d'obtenir un effet odoriférant tel que celui décrit ci-dessus, peuvent varier de façon étendue. Lors de leur utilisation à titre d'ingrédients dans des compositions parfumantes, les composés I peuvent être avantageusement utilisés à raison d'environ 0,1 à 5, voire 10% du poids total de ladite composition. Cependant, lorsque des effets plus particuliers sont recherchés, on peut utiliser des quantités supérieures ou inférieures à celles données ci-dessus.

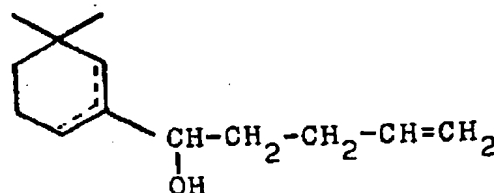
Les composés de formule I peuvent être préparés conformément à un procédé caractérisé en ce qu'on fait réagir, dans les conditions d'une réaction dite de Grignard, un halogénure de but-3-ène-1-yle avec un composé carbonylé de formule



(I)

possédant une double liaison dans l'une des positions indiquées par les pointillés, et qu'on oxyde ensuite le produit de réaction ainsi obtenu.

La réaction du composé carbonylé II avec l'halogénure de but-3-ène-1-yle, de préférence un chlorure ou un bromure, s'effectue selon les techniques usuelles, telles par exemple celles décrites dans J.D. Roberts et M.C. Caserio, «Basic Principles of Organic Chemistry», W.A. Benjamin Inc., New York, 1965, pp. 350 et suivantes. Le produit issu de la réaction est un alcool secondaire de formule



(IV)

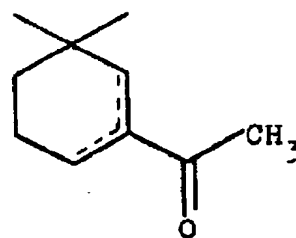
possédant une double liaison cyclique dans l'une des positions indiquées par les pointillés, aisément convertible en cétone correspondante selon les techniques usuelles [voir par exemple H.O. House, «Modern Synthetic Reactions», W.A. Benjamin Inc., New York, 1965, pp. 78 et suivantes].

Selon une mise en œuvre particulière du procédé mentionné, l'oxydation des alcools IV s'effectue de préférence au moyen d'oxyde de manganèse (MnO₂) ou au moyen d'un dérivé oxydé du chrome tel le trioxyde de chrome, un chromate ou un bichromate de métal alcalin par exemple, en présence d'acide sulfurique.

Il faut noter en outre que les composés IV, plus précisément le 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-ol et le 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-ol, sont des composés nouveaux et qu'ils possèdent d'intéressantes propriétés organoleptiques.

Les composés carbonylés II, utilisés comme produits de départ dans le procédé ci-dessus, peuvent être aisément obtenus au moyen de méthodes connues, telles que celles décrites dans les exemples donnés ci-après.

Les composés de formule I peuvent également être préparés par un procédé caractérisé en ce que l'on condense, en présence d'une base forte et d'un solvant organique inerte, un halogénure d'allyle avec un composé carbonylé de formule



(III)

possédant une double liaison dans l'une des positions indiquées par les pointillés, et qu'on hydrolyse ensuite le produit de condensation ainsi obtenu.

La réaction de condensation mentionnée ci-dessus s'effectue selon les techniques usuelles, telles par exemple celles décrites dans H.O. House, «Modern Synthetic Reactions», W.A. Benjamin Inc., New York, 1969, pp. 163 et suivantes.

Comme base forte, on peut notamment utiliser un alcoolate de métal alcalin tel le sodium ou le potassium par exemple, ou encore le sel de lithium d'une amine aliphatique secondaire, telle la diisopropylamine par exemple. La réaction de condensation de l'halogénure d'allyle, de préférence un chlorure ou bromure, s'effectue en outre en présence d'un solvant organique inerte. On utilise à de telles fins un éther, tel l'éther éthylique ou le tétrahydrofuranne par exemple.

Les composés III, utilisés comme produits de départ dans le procédé ci-dessus, peuvent être obtenus selon les méthodes

connues. La 3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl méthyl cétone par exemple, peut être aisément obtenue à partir de déshydrolinalol selon une méthode décrite dans «Z. Chem.» 9, 64 (1969).

La partie expérimentale décrite ci-après, illustre la préparation des composés de formule I. Les températures sont indiquées en degrés centigrades.

Partie expérimentale:

1-(3,3-Diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one

On a premièrement préparé dans l'éther une solution de bromure de but-3-ène-1-yl-magnésium en faisant réagir 3 g de magnésium avec 18 g de bromure de but-3-ène-1-yle, dans 90 ml d'éther anhydre.

La solution ainsi obtenue a ensuite été ajoutée à 15 g de 3,3-diméthylcyclohex-6-ène-carbaldéhyde dissous dans 30 ml d'éther anhydre et le tout a été agité durant une nuit à température ambiante. Le mélange réactionnel a ensuite été hydrolysé au moyen d'une solution aqueuse saturée en NH_4Cl et la phase organique a été lavée, séchée et finalement distillée pour donner 17 g (environ 80%) de 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-ol pratiquement pur.

$n_D^{20} = 1,4849$ $d_4^{20} = 0,9137$;
IR: 3400, 3080, 1645, 990, 910 cm^{-1} ;
RMN: 0,90 (6H, 2s); 3,82 (1H, m); 4,75 à 6,00 (3H, m) δ ppm;
SM: $M^+ = 194$ (6); $m/e = 176$ (6), 161 (7), 152 (15), 139 (70), 121 (30), 109 (26), 95 (100), 41 (55).

L'alcool ainsi obtenu a ensuite été converti en cétone correspondante de la façon suivante:

a) Oxydation au moyen de MnO_2

5 g du composé hydroxylé obtenu ci-dessus ont été traités par 50 g de MnO_2 activé en suspension dans 300 ml d'éther de pétrole. Après avoir agité le mélange durant 12 h à température ambiante, on a ajouté une nouvelle portion de 20 g de MnO_2 et finalement repris l'agitation durant 48 h. Après filtration du mélange réactionnel et distillation fractionnée de la phase organique, on a isolé 4,60 g (environ 93%) de 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one, à l'état pur.

$n_D^{20} = 1,4879$ $d_4^{20} = 0,9262$;
IR: 3080, 1680, 1640, 990, 910, 820 cm^{-1} ;
RMN: 0,88 (6H, 2s); 1,32 (2H, t, $J = 7$ cps); 4,75 à 6,20 (3H, m); 6,73 (1H, m) δ ppm;
SM: $M^+ = 192$ (7); $m/e = 177$ (5), 164 (3), 149 (2), 137 (100), 121 (6), 109 (45), 93 (6), 81 (13), 67 (33), 55 (28), 41 (16).

b) Oxydation au moyen de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$

8 g du composé hydroxylé obtenu précédemment, dissous dans 50 ml de toluène, ont été ajoutés goutte à goutte à un mélange refroidi (0-5°C) de 13,6 g de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 6 ml H_2SO_4 concentré et 70 ml de H_2O . Après avoir été agité durant 3 h, le mélange réactionnel a été versé sur de la glace et la phase organique lavée jusqu'à neutralité au moyen d'une solution aqueuse à 10% de NaHCO_3 , séchée et finalement distillée, pour donner 4,6 g d'un produit contenant 80% de la cétone désirée selon l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (rend. 55-60%).

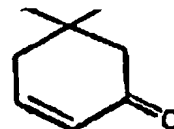
Le produit a été finalement isolé à l'état pur, après distillation sur colonne à bande tournante.

Le 3,3-diméthylcyclohex-6-ène-carbaldéhyde, utilisé comme produit de départ dans le procédé ci-dessus, a été obtenu comme suit:

à un mélange de 237 g de 1-méthylène-3,3-diméthylcyclohex-5-ène [préparé à partir de 3,5,5-triméthylcyclohex-2-ène-1-ol selon la méthode décrite dans «Bull. Soc. Chim. France», 1972, 4170], 260 g de Na_2CO_3 anhydre et 300 ml de CH_2Cl_2 , on a ajouté, sous forte agitation, 400 g d'une solution aqueuse à 40% d'acide peracétique contenant 10 g de Na_2CO_3 . L'addition des réactifs s'est faite de façon à maintenir la température du mélange réactionnel

inférieure à 20°C. Après avoir poursuivi l'agitation du mélange réactionnel durant une nuit à température ambiante, on a versé ce dernier sur de la glace et finalement séparé et lavé la phase organique avec H_2O , puis au moyen d'une solution aqueuse à 10% de

NaHCO_3 jusqu'à neutralité. Après évaporation à sec, on a recueilli 240 g d'un résidu contenant 50% d'acétate de 1-hydroxy-3,3-diméthylcyclohex-5-ène-1-yl-méthyle et 20% d'un produit secondaire de formule



selon l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

15 «Acétate»:

$n_D^{20} = 1,4741$ $d_4^{20} = 1,0310$;
IR: 3450, 1740, 732 cm^{-1} ;
RMN: 0,98 et 1,04 (6H, 2d); 1,50 et 1,80 (4H, 2m); 2,04 (3H, s); 3,80 (2H, d, $J =$ environ 2 cps); 5,62 (2H, m) δ ppm;
SM: $m/e = 180$ (1), 167 (2), 138 (4), 125 (100), 107 (10), 91 (8), 83 (12), 69 (18), 55 (25), 43 (63).

Le mélange obtenu ci-dessus (environ 240 g) repris dans 1000 ml de toluène, a ensuite été chauffé à reflux en présence de 3 g d'acide p-toluènesulfonique, durant 90 mn environ.

Après les traitements usuels de lavage, séchage et évaporation, on a obtenu 110 g d'un mélange contenant 30 g de la cétone alicyclique mentionnée ci-dessus et 80 g de 3,3-diméthylcyclohex-6-ène-carbaldéhyde.

$n_D^{20} = 1,4832$ $d_4^{20} = 0,9517$;
IR: 2680, 1680, 1640, 820 cm^{-1} ;
RMN: 0,93 (6H, 2s); 1,40 (2H, t, $J = 5$ cps); 1,80 à 2,50 (4H, m); 6,60 (1H, m); 9,32 (1H, s) δ ppm;
SM: $M^+ = 138$ (55); $m/e = 123$ (28), 109 (35), 95 (54), 82 (50), 56 (100), 41 (60).

1-(3,3-Diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one

4,0 g de 3,3-diméthylcyclohex-1-ène-carbaldéhyde, dissous dans 10 ml d'éther anhydre, ont été traités par une solution étherée du dérivé organométallique obtenu à partir de 4,3 g de bromure de but-3-ène-1-yle et 3 g de magnésium, selon le procédé de l'exemple 1.

On a ainsi obtenu 4,3 g (environ 75%) de 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-ol pratiquement pur.

$n_D^{20} = 1,4834$ $d_4^{20} = 0,9120$;
IR: 3400, 3080, 1820, 1640, 990, 910 cm^{-1} ;
RMN: 0,96 (6H, 2s); 3,80 (1H, t, $J = 6$ cps); 4,70-6,10 (3H, m) δ ppm;
SM: $M^+ = 194$ (6); $m/e = 179$ (4), 161 (7), 152 (12), 139 (55), 109 (40), 95 (44), 81 (100), 55 (78), 43 (56).

Le composé hydroxylé ainsi obtenu a ensuite été converti en cétone correspondante par oxydation au moyen de MnO_2 , selon le procédé de l'exemple 1, pour donner avec un rendement de 90% environ, la 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one à l'état pur.

$n_D^{20} = 1,4891$ $d_4^{20} = 0,9247$;
IR: 3080, 1820, 1675, 1640, 990, 910 cm^{-1} ;
RMN: 1,06 (6H, 2s); 4,73-6,00 (3H, m); 6,40 (1H, m) δ ppm;
SM: $M^+ = 192$ (13); $m/e = 177$ (6), 137 (100), 109 (85), 93 (12), 81 (32), 67 (55), 55 (58), 41 (45).

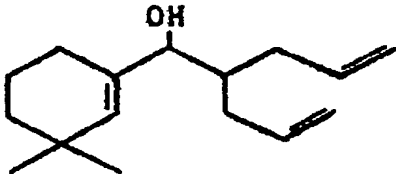
Le 3,3-diméthylcyclohex-1-ène-carbaldéhyde, utilisé comme produit de départ dans le procédé ci-dessus, a été obtenu à partir de 2,2-diméthylcyclohexanone, selon la méthode décrite dans «Helv. Chim. Acta», 34, 728 (1951).

65 Eb.: 75-80°/12 torrs; $n_D^{20} = 1,4830$; $d_4^{20} = 0,9430$;
IR: 2700, 1690 cm^{-1} ;
SM: $M^+ = 138$ (55); $m/e = 123$ (33), 109 (100), 95 (50), 81 (26), 67 (66), 41 (60).

1-(3,3-Diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one

5 g d'une solution à 12% de butyllithium dans l'hexane, dissous dans 100 ml d'éther absolu, ont été ajoutés à 0°C à 7,3 g de diisopropylamine dans 70 ml d'éther anhydre. 10 g de 3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl méthyl cétone, préparée selon «Z. Chem.» 9, 64 (1969), ont ensuite été ajoutés au mélange ci-dessus, celui-ci étant agité durant 60 mn à 0°C avant de recevoir 8,8 g de bromure d'allyle. Après avoir été agité durant 1 nuit à température ambiante, le mélange réactionnel a été hydrolysé au moyen de H₂O et la phase organique séparée, lavée, séchée et finalement distillée selon les techniques usuelles.

On a ainsi obtenu 5,9 g d'un mélange contenant environ 25% de produit de départ, 40% de 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one et 30% d'un composé de formule



selon l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Le produit désiré a ensuite été isolé à l'état pur, après séparation du mélange au moyen de chromatographie en phase gazeuse préparative. Il s'est révélé en tous points identique au composé obtenu selon le procédé décrit plus haut.

Les exemples ci-après illustreront la présente invention de façon plus détaillée, sans pour autant la limiter.

Exemple 1:

On a préparé une composition parfumante de base pour un parfum de type «chypre» en mélangeant les ingrédients suivants (parties en poids):

Jasmin synthétique	150
Acétate de vétivère	60
Rose de mai synthétique	10
Rose bulgare synthétique	50
Bergamote synthétique	150
Citron synthétique	50
Essence de racines d'Angélique à 10%*	20
α-Isométhylionone	80
Cyclopentadécane à 10%*	50
Muscone à 10%*	50
γ-Undécalactone à 10%*	50
Aldéhyde undécylénique à 10%*	50
Absolu de mousse de chêne à 50%*	50
Dodécane à 10%*	10
Civette synthétique à 10%*	50
Ylang extra	20
Santal de Mysore	20
Musc cétone	20
1,1-Diméthyl-4-acétyl-6-terbutylindane	10
Muguet synthétique	50

Total 1000

* dans le phthalate de diéthyle.

Par addition, à 95 g de la base ci-dessus, de 5 g d'une solution à 10%* de 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one, on obtient une composition de tonalité originale, harmonieuse et nettement plus raffinée que celle de ladite base. La composition ainsi obtenue possède en outre une note verte, herbacée et montante s'accordant de façon particulièrement subtile à la tonalité de la base ci-dessus.

En remplaçant dans l'exemple ci-dessus, la cétone susmentionnée par la 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one, on observe un effet analogue quoique moins prononcé.

Exemple 2:

On a préparé une composition parfumante de base pour lotion après-rasage en mélangeant les ingrédients suivants (parties en poids):

Bergamote synthétique	120
p-ter-Butylcyclohexanone	100
Acétate de cédryle	100
Aldéhyde méthylcyclohexacétique à 10%*	80
Jasmin synthétique	60
Essence de citron	60
Essence d'orange de Floride	50
Mousse d'arbre concrète à 50%*	50
Absolu de lavandin	40
Essence de girofle de Madagascar	40
Triméthylcyclohexadécatrièneépoxyde	40
Néroli synthétique	40
Undécane à 10%*	20
Acétate de styrallyle	20
Patchouli	20
Isocamphylcyclohexanol	20
α-Isométhylionone	20
Diméthylcyclohexénecarbaldéhyde à 10%*	20
Total	900

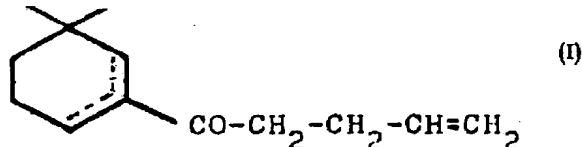
* dans le phthalate de diéthyle.

En ajoutant 10 g d'une solution à 1%* de 1-(3,3-diméthylcyclohex-6-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one à 90 g de la base ci-dessus, on obtient une composition de tonalité plus fraîche et plus harmonieuse que celle de ladite base, dont la note de tête, verte, herbacée, est nettement plus soutenue.

En remplaçant dans l'exemple ci-dessus, la cétone susmentionnée par la 1-(3,3-diméthylcyclohex-1-ène-1-yl)pent-4-ène-1-one, on observe un effet analogue quoique moins prononcé.

REVENDEICATION I

Composition parfumante caractérisée en ce qu'elle contient en tant qu'ingrédient actif au moins un composé carbonyle alicyclique de formule



possédant une double liaison cyclique dans l'une des positions indiquées par les pointillés.

SOUS-REVENDEICATION

Composition parfumante suivant la revendication I, caractérisée en ce que le composé de formule I est présent à une concentration de 0,1 à 10% en poids du poids total de ladite composition.

REVENDEICATION II

Utilisation de la composition parfumante suivant la revendication I pour la préparation de parfums et produits parfumés.

Remarque du Bureau fédéral de la Propriété intellectuelle:

Si certaines parties de la description ne devaient pas concorder avec la définition donnée par la revendication, il est rappelé que selon l'article 51 de la loi sur les brevets d'invention, la revendication est concluante quant à l'étendue de la protection conférée par le brevet.